

**УДК 504.064.47:628.386****В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина****ОТРАБОТАННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НИКЕЛИРОВАНИЯ  
КАК ВТОРИЧНЫЙ СЫРЬЕВОЙ РЕСУРС**

Отработанные электролиты никелирования характеризуются высокой концентрацией хромофорных ионов (никеля), поэтому разработка методов их переработки является актуальной задачей. В работе проведен анализ существующих способов обращения с отработанными электролитами никелирования гальванического производства (регенерация, извлечение металлического никеля, получение растворимых и малорастворимых соединений). Целью данной работы являлось извлечение никеля из отработанных электролитов сернокислого никелирования в виде соединений, которые могут быть использованы в качестве пигментов, поскольку в настоящее время Республика Беларусь полностью закупает их за рубежом.

Объектом исследования являлся отработанный электролит сернокислого никелирования, который находит наиболее широкое применение на белорусских предприятиях. В качестве осадителей были выбраны гидроксид и фосфат натрия, расход которых определяли методом потенциометрического титрования. Определены условия осаждения ионов никеля из отработанных электролитов гальванического никелирования. Методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и электронной сканирующей микроскопии определены фазовый и элементный состав полученных образцов. В зависимости от вида осадителя и режима термообработки получены оксид, гидроксид и фосфат никеля, а также определены их колористические характеристики.

Результаты полученных исследований позволили сделать вывод о возможности переработки отработанных электролитов гальванического никелирования с получением окрашенных соединений. Это позволит снизить воздействие гальванического производства на окружающую среду с получением импортозамещающей продукции (пигментов).

**Введение**

В настоящее время по площади покрываемых деталей никелирование занимает второе место, уступая только цинкованию. Характерной особенностью процесса никелирования является большой объем потерь солей никеля с отработанными электролитами никелирования (ОЭН), которые отводятся в общую систему очистки. Согласно оценочным данным [14] для установки производительностью 1000 м<sup>2</sup>/год при средней толщине покрытия 18 мкм с отработанными растворами гальванического никелирования (ОРГН) теряется 105 кг никеля. Кроме этого, никель характеризуется высокими канцерогенными свойствами и имеет низкие значения ПДК – 34 мкг/л в воде поверхностных водных объектов [19].

В процессе эксплуатации электролит никелирования теряет свои рабочие свойства вследствие накопления ионов металлов-примесей (железа, меди, алюминия и др.), органических загрязнений, продуктов разложения блескообразователей, выравнивающих добавок, смачивателей [9]. Для восстановления работоспособности ОЭН разработано большое число методов регенерации, выбор которых обуславливается физико-химическими свойствами веществ, загрязняющих электролит. Для очистки ОЭН от ионов металлов-примесей применяют электрохимическую и реагентную обработку, реже метод ионного обмена. Удаление органических загрязнителей, как правило, проводят методами сорбции и реагентной обработки (сульфирование, окисление перманганатом калия) [3, 9, 16].

Вследствие многокомпонентного состава ОЭН во многих случаях требуется сочетание нескольких методов, что приводит к усложнению и удорожанию процесса регенерации. Кроме этого, отработанный электролит может выдерживать лишь определенное количество циклов регенерации, поскольку происходит накопление в нем продуктов разложения блескообразователей, выравнивающих добавок, смачивателей и др., полное удаление которых становится достаточно трудоемким процессом.

Высокое содержание ионов никеля в ОЭН позволяет предположить возможность его извлечения в виде металлического никеля [10, 11, 13, 23, 28], растворимых солей [14, 24], а также малорастворимых соединений [1, 2, 20, 21, 22, 25].

Большинство исследований по получению металлического никеля посвящено отработанным электролитам химического никелирования (ОЭХН) [10, 11, 13, 28]. В данном случае получение чистого никеля как товарного продукта не представляется возможным из-за соосаждения с никелем фосфора.

Извлечение никеля из ОЭГН характеризуется высокими остаточными концентрациями ионов никеля, длительностью процесса электролиза и высокими энергозатратами.

Извлечение никеля из ОЭН в виде растворимых солей принципиально можно осуществлять методами ионного обмена, электродиализа, обратного осмоса и др. Однако, в большинстве случаев эти методы применяются для извлечения никеля из промывных сточных вод и растворов ванн улавливания [5, 18]. Использование указанных методов применительно к концентрированным ОЭН связано с рядом трудностей. Так, метод ионного обмена применим для сточных вод с солесодержанием  $\text{Ni}^{2+}$  до 3 г/л [4], что потребует предварительного разбавления отработанного электролита, а также очистки от взвешенных веществ и ПАВ, которые уменьшают рабочую емкость ионитов. Возможность использования электродиализа для извлечения никеля из ОЭН ограничена чувствительностью мембран к изменению pH, концентрации, наличию ПАВ и растворимых солей. Недостатками обратного осмоса являются необходимость предварительной фильтрации электролита, дефицитность и высокая стоимость мембран, высокие требования к герметичности установок. Следует также отметить, что все перечисленные методы требуют применения дорогостоящего и сложного оборудования, нуждаются в квалифицированном обслуживании и дорогих материалах (смолы и мембраны), которые необходимо периодически менять или регенерировать.

Для получения малорастворимых соединений никеля из ОЭН могут быть использованы различные осадители: оксид кальция, гидроксиды и карбонаты натрия и кальция, фосфаты натрия. Кальцийсодержащие осадители являются достаточно дешевыми реагентами, однако их применение приводит к образованию осадков, в состав которых кроме гидроксида или гидрокарбоната никеля входит сульфат кальция. Вследствие этого, использование таких осадков не представляется возможным. Применение в качестве осадителей гидроксидов, карбонатов, фосфатов натрия позволяет выделять никель в виде малорастворимых соединений. В настоящее время предложено их использование для производства никельсодержащих катализаторов [20, 21, 25], в качестве пигментов [1, 22, 25], для получения солей никеля, которые используются в электротехнике, электрохимии, в радиотехнической промышленности и др.

Большинство существующих работ по извлечению никеля в виде малорастворимых соединений посвящены осаждению  $\text{Ni}^{2+}$  из ОЭХН, хотя зачастую их состав сложнее, чем ОЭГН. Этому вопросу посвящено лишь ограниченное количество работ, причем данные в них зачастую противоречивы и не проработаны до конца [1, 22]. Поэтому целью данной работы являлось изучение извлечения никеля из ОЭГН в виде малорастворимых соединений.

## Объекты и методы исследования

Объектом исследования являлся отработанный электролит гальванического никелирования одного из белорусских предприятий, на котором используется сернокислотное никелирование. Оно получило наибольшее распространение вследствие устойчивой работы электролита и высокого качества покрытия. Основными компонентами сернокислого электролита являются  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  и блескообразующие добавки (RADO-57M, RADO-2, RADO-11 и др.). Концентрация  $\text{Ni}^{2+}$  в ОЭГН определялась титриметрическим методом с мурексидом и составила 95,4 г/л.

Расход осадителя определяли методом потенциометрического титрования. Кривые потенциометрического титрования (КПТ) строили в координатах pH – соотношение эквивалентов осадителя и катиона металла  $\text{Ni}^{2+}$ , pH контролировали с помощью иономера лабораторного И-160.1 М.

Элементный состав полученных осадков и исследование их микроструктуры проводили на электронном сканирующем микроскопе JSM-5610 LV с системой химического анализа EDXJED-2201 (JEOL, Япония).

Для идентификации фазового состава использовали рентгенофазовый анализ, который проводился на рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker (Германия) с пошаговым методом съемки в диапазоне углов и  $2\theta$  от 20 до 80°. Расшифровку дифрактограмм проводили с помощью программы Match и программного комплекса EVA (Bruker) с использованием базы данных ICDDPDF-2.

Инфракрасные спектры поглощения в области 300–4000  $\text{cm}^{-1}$  снимали на ИК-Фурье спектрометре NEXUSE.S.P. (ThermoScientific, США).

Термогравиметрический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию осуществляли с помощью термоаналитической системы TGA/DSC-1/1600 HF (METTLER TOLEDO Instruments, Швейцария) до максимальной температуры 500 °C с использованием в качестве эталона  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (платиновые тигли; скорость нагревания – 10 °C/мин; масса навески образцов 30,1–30,2 мг). Относительная погрешность определения массы  $\pm 0,1$  мг, относительная погрешность измерения температуры 0,15 %.

Колористические характеристики полученных образцов определяли на автономном универсальном спектрофотометре ColorEye XTH (Gretag Macbeth). Измерения включали в себя измерение яркости L (Lightness) и двух хроматических компонентов: канала a (цвета от темно-зеленого через серый до пурпурного) и канала b (цвета от синего через серый до желтого).

В. И. Черпасова, О. С. Залыгина – Отработанные электролиты никелирования как вторичный сырьевой ресурс

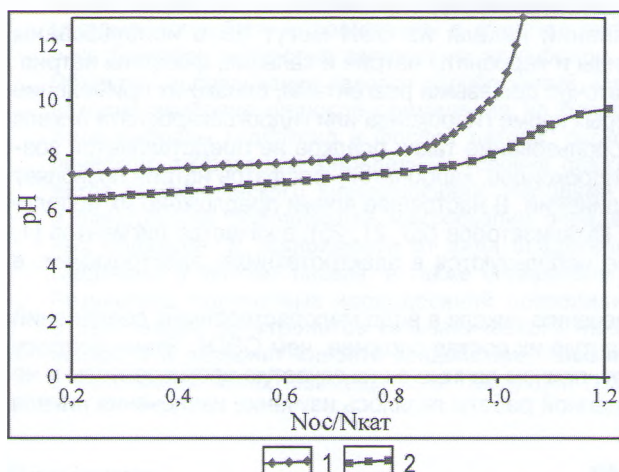


## Результаты и их обсуждение

В качестве осадителей ионов никеля были выбраны гидроксид и фосфат натрия, т. к.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  являются наиболее востребованными продуктами и могут использоваться в различных отраслях промышленности, в частности, учитывая их хромофорные свойства, в качестве пигментов. Получение пигментов из отходов производства является весьма актуальной задачей, т. к. в Беларуси отсутствует сырьевая база для производства пигментов, и в настоящее время потребность в них удовлетворяется за счет импорта.

Как свидетельствуют литературные данные [30, 31], на осаждение ионов никеля гидроксидом натрия влияет не только значение pH, но и порядок смешения исходных реагентов, скорость дозирования осадителя, интенсивность перемешивания. Однако, проведенные ранее исследования показали [27], что основную роль в извлечении ионов никеля из ОЭГН играет величина pH, остальные факторы заметного влияния на осаждение никеля в данном случае не оказывают.

На основании литературных данных [15, 30, 31] и потенциометрического титрования (рисунок 1, кривая 1) было установлено, что наиболее полное осаждение  $\text{Ni}^{2+}$  гидроксидом натрия наблюдается



**Рисунок 1** – Кривые потенциометрического титрования ионов никеля в ОЭГН. 1 – гидроксидом натрия; 2 – фосфатом натрия.

при  $\text{pH} > 13$ . Это подтверждается проведенными исследованиями – после осаждения никеля при данном pH из ОЭГН остаточная концентрация  $\text{Ni}^{2+}$  в фильтрате была ниже предела обнаружения, т. е. менее 0,03 мг/л.

В литературе указывается [26], что pH среды оказывает значительное влияние на состав образующихся при осаждении соединений никеля. Так, при различных значениях pH отмечено образование метастабильных солей никеля состава  $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^n)_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , где  $x = 0,05-0,40$ ,  $m = 0,6-1,0$ , A – сульфат- или хлорид-анион. При определенных условиях возможно образование осадка состава  $\text{Ni}(\text{OH})_{1,82}(\text{SO}_4^{2-})_{0,09} \cdot 0,44\text{H}_2\text{O}$ , а также осадка с гидроксильным числом 1–1,5. Также установлено [26], что при избытке NaOH уменьшается содержание сульфат-аниона в образующемся гидроксокомплексе.

Кроме этого, pH среды оказывает существенное влияние на структуру  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . До  $\text{pH} = 10$  твердая фаза осаждается в виде более рыхлой, неустойчивой, мелкодисперсной структуры –  $\alpha$ -фазы  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  [30]. При  $\text{pH} > 13$  образуется бруситоподобная  $\beta$ -фаза  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  – плотная слоистая структура с параметрами гексагональной ячейки [31], что облегчает последующую отмывку осадка от водорастворимых солей и его фильтрование. Это также подтверждает целесообразность осаждения  $\text{Ni}^{2+}$  в избытке NaOH.

На основании вышеизложенного осаждение ионов никеля из ОЭГН осуществляли 1 н. раствором гидроксида натрия при  $\text{pH} > 13$ , что соответствует 10 %-ному избытку  $\text{OH}^-$  по отношению к  $\text{Ni}^{2+}$ .

Осаждение проводили при комнатной температуре и постоянном перемешивании, время старения осадка – 30 минут. Полученные осадки отделяли от раствора фильтрованием, отмывали от водорастворимых солей дистиллированной водой и сушили при температуре 80 °С. Высушенный осадок характеризуется плотной структурой и имеет зеленый цвет.

Исходя из химического состава ОЭГН, можно предположить, что полученный осадок представляет собой гидроксид никеля, образующийся по следующей реакции:



Однако, рентгенофазовый анализ (рисунок 2, кривая 1) свидетельствует об образовании  $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ni}_{1,945}\text{O}_3\text{H}_{0,815}$  и  $\text{Ni}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$ . Судя по характеру рентгенограммы, на которой наблюдаются не отдельные, ярко выраженные характеристические пики, а ряд совмещенных пиков, это не механическая смесь продуктов реакции, а твердая фаза переменного состава. Таким образом, можно предположить образование гидроксида никеля с различным содержанием гидроксогрупп на один атом никеля (не более двух), не распадающейся на отдельные компоненты, пока в ее составе присутствуют хотя бы небольшие количества воды.

Поскольку гидроксид никеля часто используется в силикатной промышленности (в производстве стекла и глазурей в качестве пигмента), где применяются высокотемпературные процессы, было исследовано поведение полученного материала при термообработке термогравиметрическим анализом. На термограмме полученного материала наблюдается два эндотермических эффекта при

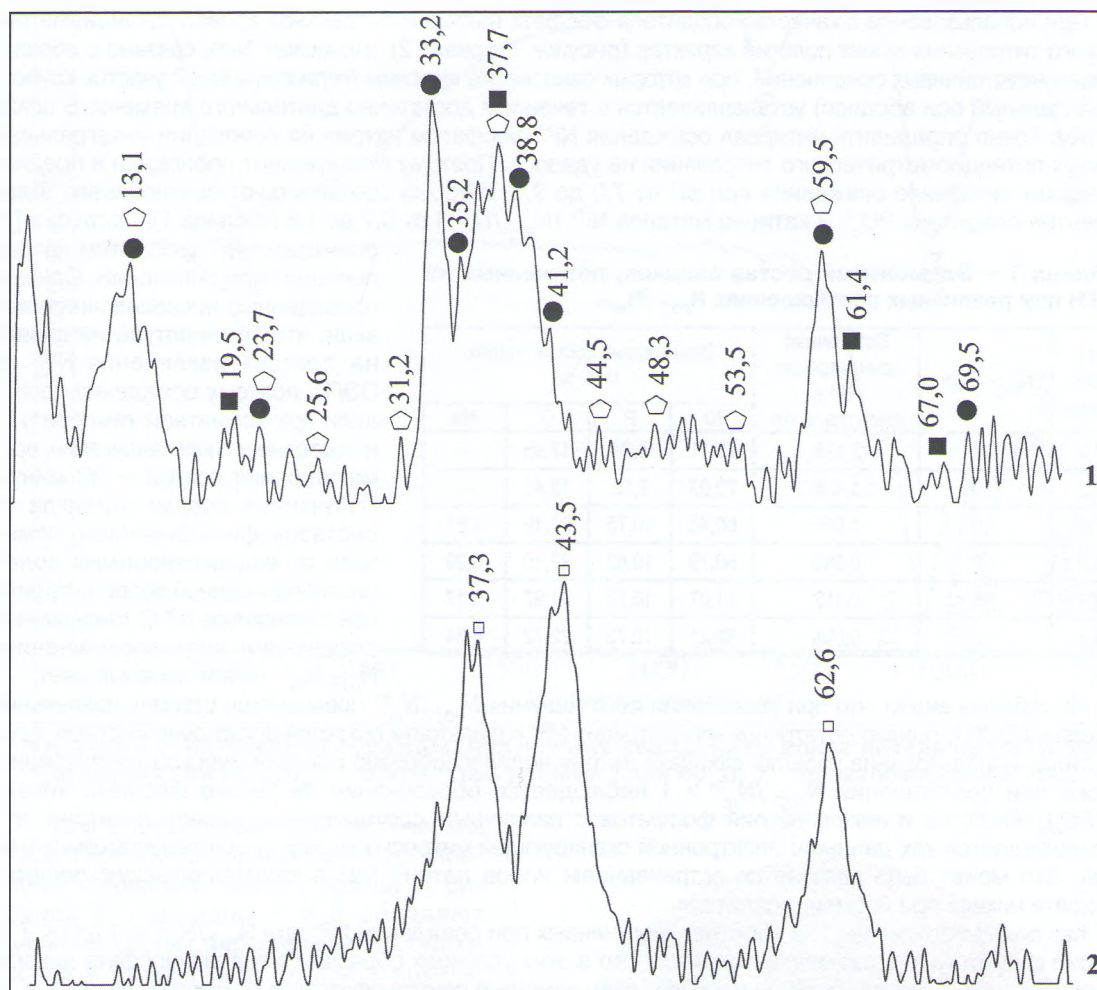


Рисунок 2 – Рентгенограммы образцов осадков, полученных осаждением ионов никеля из ОЭГН раствором гидроксида натрия: 1 – после высушивания при 80 °С: ● –  $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ■ –  $\text{Ni}_{1,945}\text{O}_{3,815}$ , ◇ –  $\text{Ni}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$ , 2 – после прокаливании при 350 °С, □ –  $\text{NiO}$ .

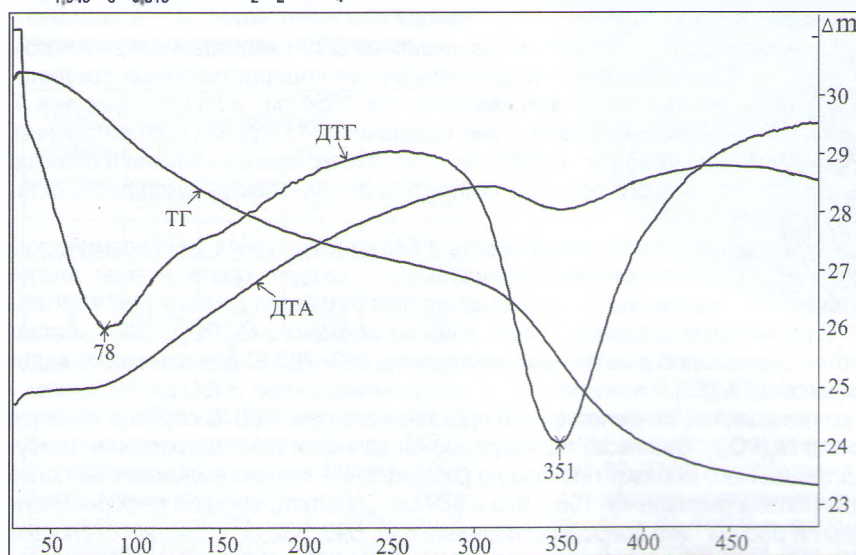


Рисунок 3 – Результаты термогравиметрического анализа осадка, полученного осаждением  $\text{Ni}^{2+}$  из ОЭГН гидроксидом натрия. ДТА – дифференциально-термический анализ; ДТГ – дифференциальная термогравиметрия; ТГ – термогравиметрия.

температуре 78 и 351 °С (рисунок 3). Первый связан с удалением физически связанной влаги, второй с разложением гидроксида никеля переменного состава с образованием оксида никеля  $\text{NiO}$ , что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рисунок 2, кривая 2).

Цвет оксида никеля может варьироваться от серо-зеленого до черного в зависимости от условий получения. В данном случае образовался  $\text{NiO}$  черного цвета.

В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина – Обработанные электролиты никелирования как вторичный сырьевой ресурс



При использовании в качестве осадителя фосфата натрия интегральная кривая потенциометрического титрования имеет пологий характер (рисунок 1, кривая 2), что может быть связано с образованием неустойчивых соединений, при которых равновесие системы (горизонтальный участок кривой, параллельный оси абсцисс) устанавливается с течением достаточно длительного времени. В связи с этим, точно определить интервал осаждения  $\text{Ni}^{2+}$  фосфатом натрия на основании интегральных кривых потенциометрического титрования не удалось. Поэтому эксперимент проводили в предполагаемом интервале осаждения при pH от 7,0 до 9,5, который соответствует соотношению эквивалентов осадителя  $\text{PO}_4^{3-}$  и катиона металла  $\text{Ni}^{2+}$  ( $N_{\text{PO}_4^{3-}}/N_{\text{Ni}^{2+}}$ ) от 0,7 до 1,8 (таблица 1). Согласно [1]

**Таблица 1 – Элементный состав осадков, полученных из ОЭГН при различных соотношениях  $N_{\text{PO}_4^{3-}}/N_{\text{Ni}^{2+}}$**

pH осадения	$N_{\text{PO}_4^{3-}}/N_{\text{Ni}^{2+}}$	Остаточная концентрация $\text{Ni}^{2+}$ в фильтрате, г/л	Элементный состав осадка, мас. %			
			Ni	P	O	Na
7,0	0,7	2,128	73,11	8,94	17,95	–
7,2	0,9	1,438	72,03	9,52	18,45	–
7,5	1,0	1,056	60,45	10,75	27,19	1,61
8,2	1,2	0,880	60,79	10,82	22,10	6,29
9,1	1,5	0,112	61,07	10,79	21,97	6,17
9,5	1,8	0,098	60,21	10,73	22,72	6,34

осаждение  $\text{Ni}^{2+}$  фосфатом натрия проводят при кипячении. Однако, проведенные исследования показали, что температура не влияет на степень извлечения  $\text{Ni}^{2+}$  из ОЭГН, поэтому осаждение проводили при комнатной температуре и постоянном перемешивании, время старения осадка – 30 минут. Полученные осадки отделяли от раствора фильтрованием, отмывали от водорастворимых солей дистиллированной водой и сушили при температуре 80 °С. Высушенный осадок при всех соотношениях  $N_{\text{PO}_4^{3-}}/N_{\text{Ni}^{2+}}$  имеет зеленый цвет.

Из таблицы видно, что при увеличении соотношения  $N_{\text{PO}_4^{3-}}/N_{\text{Ni}^{2+}}$  повышается степень извлечения никеля из ОЭГН, однако остаточная концентрация  $\text{Ni}^{2+}$  в фильтрате остается достаточно высокой. Кроме этого, использование избытка фосфата натрия нецелесообразно с экономической точки зрения. Также при соотношении  $N_{\text{PO}_4^{3-}}/N_{\text{Ni}^{2+}} \geq 1$  наблюдается образование не только фосфата никеля  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , но и никель-натрий фосфатов с различным соотношением никеля и натрия, что подтверждается как данными электронной сканирующей микроскопии, так и рентгенофазового анализа. Это может быть связано со встраиванием ионов натрия  $\text{Na}^+$  в кристаллическую решетку фосфата никеля при избытке осадителя.

Как видно из таблицы 1, в образцах, полученных при осаждении  $\text{Ni}^{2+}$  при  $N_{\text{PO}_4^{3-}}/N_{\text{Ni}^{2+}} < 1$  (pH < 7,5) натрий отсутствует. Можно предположить, что в этих условиях образуется гидрат фосфата никеля, однако установить состав полученных образцов с помощью рентгенофазового анализа не удалось, т. к. они оказались рентгеноаморфными. Это хорошо согласуется с литературными данными, в соответствии с которыми процесс кристаллизации безводного фосфата никеля происходит только после удаления из твердой фазы последних количеств воды при 780 °С [29]. Идентификацию состава данного образца проводили методом ИК-спектроскопии.

На ИК-спектре образца, полученного осаждением ионов никеля из ОЭГН насыщенным раствором фосфата натрия при  $N_{\text{PO}_4^{3-}}/N_{\text{Ni}^{2+}} = 0,9$  и высушенного после отмытки от водорастворимых соединений при 80 °С наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 1054  $\text{см}^{-1}$  и 580  $\text{см}^{-1}$  (рисунок 4, кривая 1). Они соответствуют деформационным и валентным колебаниям  $\text{PO}_4$ -группы соответственно. Полосы поглощения с максимумами при 1636  $\text{см}^{-1}$  и 3400  $\text{см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии в образце кристаллогидратной воды. ИК-спектр данного образца соответствует ИК-спектру аморфного октагидрата фосфата никеля  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . [17].

Поскольку данные материалы предполагается использовать в качестве пигмента для керамических глазурей, то проводили их термообработку при температуре 1000 °С, которая соответствует температуре обжига глазурованных керамических изделий. Согласно литературным данным [29] в интервале температур 215–400 °С происходит удаление 7 моль воды из исходного  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , оставшаяся вода (1 моль) удаляется равномерно в интервале температур 400–780 °С без заметного эндотермического эффекта на кривой ДТА [29].

Рентгенофазовый анализ показал, что основной фазой прокаленного при 1000 °С образца является безводный ортофосфат никеля  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . Это также подтверждается данными ИК-спектроскопии (рисунок 4, кривая 2). На ИК-спектре данного образца произошло расщепление трижды вырожденных полос поглощения при 1054  $\text{см}^{-1}$  (на полосы поглощения 1085, 979 и 889  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие деформационным колебаниям  $\text{PO}_4$ -группы) и 580  $\text{см}^{-1}$  (на полосы поглощения 636, 590, 532  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям  $\text{PO}_4$ -группы). Полосы поглощения при 727, 693, 452  $\text{см}^{-1}$  соответствуют колебаниям пиррофосфатной группы [17]. Таким образом, фазовый состав прокаленного образца представлен безводным ортофосфатом никеля  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  с примесью пиррофосфата никеля  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .



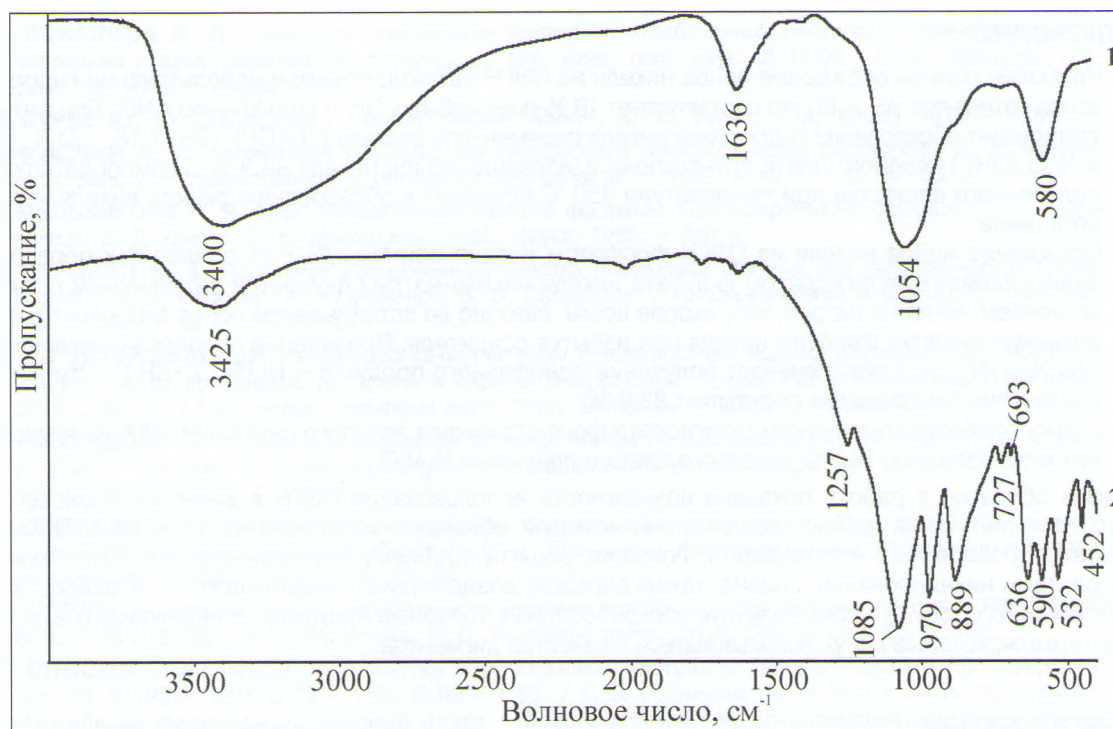


Рисунок 4 – ИК-спектры образцов, полученных осаждением ионов никеля из ОЭГН фосфатом натрия при  $N_{PO_4^{3-}}/N_{Ni^{2+}} = 0,9$ : 1 – высушенного при 80 °С; 2 – прокаленного при 1000 °С.

Для определения колористических характеристик образцов были установлены координаты цвета (таблица 2, рисунок 5). Образцы 1 и 3 обладают зеленым цветом, характерным для гидроксида и октагидрата фосфата никеля. Изменение цвета образца 3 после прокаливания (образец 4) обусловлено образованием безводного фосфата никеля.

Таблица 2 – Колористические характеристики полученных образцов

Номер образца	Цветовые координаты			Цвет
	L	a	b	
1	62,14	-23,32	18,14	Зеленый
2	23,88	0,13	0,98	Черный
3	77,52	-19,12	23,25	Зеленый
4	69,94	9,37	48,09	Желтый

Примечание: 1 – образец, полученный осаждением  $Ni^{2+}$  из ОЭГН гидроксидом натрия при  $pH > 13$  и высушенный при 80 °С; 2 – образец 1, прокаленный при 350 °С; 3 – образец осажденный  $Ni^{2+}$  из ОЭГН фосфатом натрия при  $N_{PO_4^{3-}}/N_{Ni^{2+}} = 0,9$  и высушенный при 80 °С; 4 – образец 3, прокаленный при 1000 °С.

Цвет образца 2 близок к черному, что обусловлено образованием оксида никеля из гидроксида никеля.

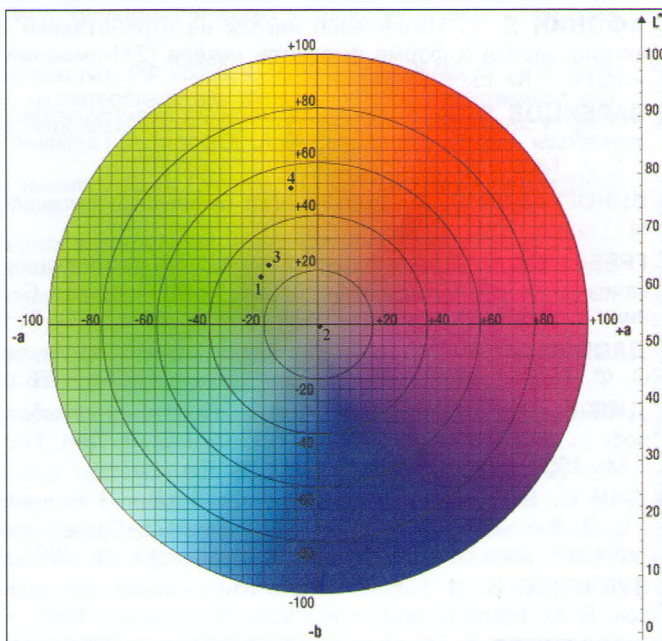


Рисунок 5 – Колористические характеристики полученных образцов. 1 – образец осажденного  $Ni^{2+}$  из ОЭГН гидроксидом натрия при  $pH > 13$  и высушенный при 80 °С; 2 – образец 1, прокаленный при 350 °С; 3 – образец осажденного  $Ni^{2+}$  из ОЭГН фосфатом натрия при  $N_{PO_4^{3-}}/N_{Ni^{2+}} = 0,9$  и высушенный при 80 °С; 4 – образец 3, прокаленный при 1000 °С.

В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина – Отработанные электролиты никелирования как вторичный сырьевой ресурс

## Заключение

- ♦ Наиболее полное осаждение ионов никеля из ОЭГН наблюдается при использовании гидроксида натрия при  $\text{pH} > 13$ , что соответствует 10 %-ному избытку  $\text{OH}^-$  по отношению к  $\text{Ni}^{2+}$ . При этом происходит образование гидроксида никеля переменного состава ( $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ni}_{1,945}\text{O}_{3,815}$  и  $\text{Ni}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$ ) зеленого цвета при степени извлечения ионов никеля 99,9 %. Термообработка полученного вещества при температуре 350 °C приводит к образованию оксида никеля черного цвета.
- ♦ Осаждение ионов никеля из ОЭГН фосфатом натрия при  $N_{\text{PO}_4^{3-}}/N_{\text{Ni}^{2+}} \geq 1$  приводит к образованию наряду с октагидратом фосфата никеля никель-натрий фосфатов с различным соотношением никеля и натрия, что, скорее всего, связано со встраиванием ионов  $\text{Na}^+$  в кристаллическую решетку фосфата никеля при избытке осадителя. Проведение процесса осаждения при  $N_{\text{PO}_4^{3-}}/N_{\text{Ni}^{2+}} < 1$  обеспечивает получение однофазного продукта –  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Степень извлечения ионов никеля составляет 98,9 %.
- ♦ Термообработка полученного октагидрата фосфата никеля зеленого цвета при 1000 °C приводит к образованию  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  желтого цвета с примесью  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Таким образом, в работе показана возможность использования ОЭГН в качестве сырьевого ресурса для получения ценных соединений, который обладают колористическими свойствами. Результаты проведенных исследований позволяют решить проблему обращения с отработанными электролитами никелирования, снизив, таким образом, воздействие гальванического производства на окружающую среду, а также получить востребованные товарные продукты – гидроксид, оксид и фосфат никеля, которые могут использоваться в качестве пигментов.

## • Список литературы

- [1] АШУЙКО В. А. Получение никельсодержащих пигментов осаждением из отработанных электролитов никелирования / В. А. Ашуйко, И. Н. Кандидатова, Л. Н. Новикова // Тр. БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. – 2015. – № 3. – С. 127–131.
- [2] АФОНИН Е. Г. Извлечение никеля из отработанных растворов гальванического и химического никелирования в форме фосфатов никеля (2+)-аммония / Е. Г. Афонин // Научные технологии. – 2014. – № 15. – С. 34–40.
- [3] ВАРЕНЦОВ В. К. Извлечение меди из электролитов никелирования на углеродные волокнистые электроды / В. К. Варенцов, А. А. Юдкина // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993. – Т. 2, № 1. – С. 31–33.
- [4] ВИНОГРАДОВ С. С. Экологически безопасное гальваническое производство / С. С. Виноградов. – М.: Глобус, 2002. – 352 с.
- [5] ГРЕБЕНЮК В. Д. Сорбционная технология регенерации тяжелых металлов из промывных вод гальванических цехов / В. Д. Гребенюк, Г. В. Сорокин, С. В. Вербич, Л. Х. Жигинас // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1996. – № 2. – С. 35–37.
- [6] ДАСОЯН М. А. Производство электрических аккумуляторов / М. А. Дасоян, В. В. Новодержкин, Ф. Ф. Томашевский. – М.: Высшая школа, 1977. – 178 с.
- [7] ДИН С. В. Технология извлечения никеля из отработанных электролитов никелирования: автореф. ... дис. канд. техн. наук: 05.17.03 / С. В. Дин. Рос. хим.-технол. ун-в. им. Д. И. Менделеева – М., 1994.
- [8] ДИН С. В. Удаление никеля из отработанных концентрированных электролитов никелирования / С. В. Дин, Т. Е. Цупак, В. А. Колесников // «Совершенствование технологии гальванических покрытий»: тез. докл. VIII Всесоюзного совещ. – Киров, 1991. – С. 9–10.
- [9] ЗУБЧЕНКО В. Л. Гибкие автоматизированный гальванические линии / В. И. Зубченко, В. И. Захаров, В. М. Рогов [и др.]. – М.: Машиностроение, 1989. – 672 с.
- [10] КРУГЛИКОВ С. С. Утилизация отработанных растворов химического никелирования электрохимическим методом / С. С. Кругликова, К. В. Казакова, А. М. Плешивцева // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2008. – № 3. – С. 35–40.
- [11] КРУГЛИКОВ С. С. Опыт применения погружных электрохимических модулей для утилизации отработанных растворов химического никелирования / С. С. Кругликов, А. А. Черник // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2010. – № 1. – С. 35–36.
- [12] КУРНОСКИН Г. А. Электрохимическая утилизация никеля из отработанных растворов и промывных вод / Г. А. Курносин, В. И. Шумилов, В. И. Кучеренко // Пути и средства повышения экологической безопасности гальванических производств. – М.: 1993. – С. 37.
- [13] ЛАТУЕВ В. И. Регенерация растворов химического никелирования / В. И. Латуев, Э. Ф. Кузьмина // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1992. – №1–2. – С. 102.



- [14] **ЛОБАНОВА Л. Л.** Технология утилизации никеля из отработанных растворов химического никелирования и ванн улавливания: автореф. ... дис. канд. техн. наук: 05.17.03 / Л. Л. Лобанова. Вятский гос. ун-в. – Киров, 2004.
- [15] **ЛУРЬЕ Ю. Ю.** Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
- [16] **МАСЛИЙ А. И.** Автономный комплекс для переработки технологических растворов / А. И. Маслий, А. А. Вайс // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1999. – № 1. – С. 47–50.
- [17] **МЕЛЬНИКОВА Р. Я.** Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты / Р. Я. Мельникова, Е. Д. Дзюба, Е. И. Малашонок. – М.: Наука, 1985. – 240 с.
- [18] **НЕРОЗИН Н. А.** Локальная ионообменная очистка промывных сточных вод гальванических производств / Н. А. Нерозин, А. Н. Мамонов, В. В. Сельванов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1996. – № 2. – С. 35–37.
- [19] **ОБ УСТАНОВЛЕНИИ** нормативов качества воды поверхностных водных объектов: постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Респ. Беларусь от 30 марта 2015 г. № 13 // Нац. реестр правовых актов Респ. Беларусь. – 2015. – № 8/29808.
- [20] **ОЖЕРЕДОВА М. А.** Кинетика осаждения катионов никеля (II) из отработанных растворов / М. А. Ожередова // Вестник Восточноукраинского национального университета им. В. Даля. – 2011. – № 15 (169). – Ч. 2. – С. 23–27.
- [21] **ОЖЕРЕДОВА М. А.** Исследование кинетики осаждения катионов никеля (II) из отработанных растворов / М. А. Ожередова, А. В. Суворин, А. Д. Доценко // Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2008. – № 3. – С. 88–94.
- [22] **СПОСОБ** утилизации кислого отработанного раствора гальванического производства: пат. РФ 2069240 МПК С 25 D 21/16 / Н. Г. Рослякова, Р. О. Росляков, заявл. 20.04.1992, опубл. 20.11.1996.
- [23] **СПОСОБ** комплексной переработки отработанных растворов гальванического производства: пат. РФ 2179534, МПК С 02 F 1/62, С 02 F 1/66 / Т. В. Родникова, А. А. Попов, патентообладатель Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, заявл. 23.09.1999, опубл. 20.02.2002.
- [24] **СПОСОБ** получения бис(1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоната(1-)) никеля (II): пат. РФ 2271362, МПК С 07 F 9/38 / Е. Г. Афонин, патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Калужский научно-исследовательский институт тепломеханических устройств», заявл. 01.06.2004, опубл. 10.03.2006.
- [25] **СПОСОБ** получения фосфатов никеля (II)-аммония: пат. РФ 2535834, МПК С 01 В 25/45, С 01 В 25/28, С 01 В 25/37, С 01 G 53/00 / Е. Г. Афонин, патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Калужский научно-исследовательский институт тепломеханических устройств», заявл. 26.03.2013, опубл. 20.12.2014.
- [26] **СУЛЕГИН Д. А.** Получение гидроксосолей никеля / Д. А. Сулегин, И. И. Юрасова // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2014. – № 8. – С. 1–16.
- [27] **ЧЕПРАСОВА В. И.** Переработка отработанных электролитов никелирования с получением гидроксида никеля / В. И. Чепрасова, А. В. Пospelov // Молодежь и научно-технический прогресс: материалы X Междунар. науч.-практич. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Губкин, 20 апреля 2017 г. – С. 402–404.
- [28] **ШАЛКАУСКАС М. И.** Регенерация растворов химического никелирования / М. И. Шалкаускас, Э. Ф. Кузьмина // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993. – № 5. – С. 59–64.
- [29] **ЩЕГРОВ Л. Н.** Фосфаты двухвалентных металлов / Л. Н. Щегров. – Киев: Наукова думка, 1987. – 216 с.
- [30] **FAURE C.** Characterization of turbostratic  $\alpha$ -nickel hydroxide quantitatively obtained from an  $\text{NiSO}_4$  solution / C. Faure, C. Delmas // J. Power Sources. – 1991. – Vol. 35. – Pp. 279–290.
- [31] **OLIVA P.** Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides / P. Oliva, J. Leonardi, J. F. Laurent, C. Delmas, J.S. Braconnier, M. Figlarz, A. Guibert // J. Power Sources. – 1982. – Vol. 8. – Pp. 229–255.

**Белорусский государственный технологический университет**  
(E-mail: vicacheprasova10@gmail.com; zolha@tut.by)

**Рецензент А. Д. Гуринович**

**Поступила 10.07.2017**

В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина – Отработанные электролиты никелирования как вторичный сырьевой ресурс